



**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Appl. No. : 10/743,746 Confirmation No. 9105  
Applicant : Masaharu ITAYA et al.  
Filed : December 24, 2003  
TC/A.U. : 1745  
Examiner : Unknown  
Dkt. No. : MAM-036  
Cust. No. : 20374

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

May 4, 2004

Sir:

A claim to priority under 35 U.S.C. §119 was filed in the United States Patent and Trademark Office on December 24, 2003 on the basis of the following prior foreign applications.

**Japanese Patent Application No. 2002-381184, filed December 27, 2002, and**

**Japanese Patent Application No. 2003-53549, filed February 28, 2003**

In support of the claim, the requisite certified copy of each of said original foreign applications is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

U.S. PATENT APPLN. S.N. 10/743,746  
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

In the event any fees are required, please charge our Deposit  
Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik  
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. MAM-036  
The Farragut Building  
Suite 710  
900 17th Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
Tel: (202) 887-9023  
Fax: (202) 887-9093  
KTK/jbf

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 2 月 2 7 日  
Date of Application:

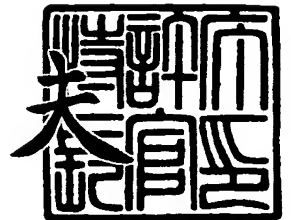
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 8 1 1 8 4  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 3 8 1 1 8 4 ]

出      願      人            三 洋 電 機 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月    9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 NPX1020025

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 板谷 昌治

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 三宅 雅秀

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 藤本 正久

【特許出願人】

    【識別番号】 000001889

    【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095382

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

    【識別番号】 100086597

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 026402**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電池用電解質及びその製造方法並びに非水電池用電解液

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムからなることを特徴とする非水電池用電解質。

【請求項 2】 炭酸マグネシウムまたは水酸化マグネシウムとイミド化合物とを反応させて非水電池用電解質を製造することを特徴とする非水電池用電解質の製造方法。

【請求項 3】 炭酸マグネシウムまたは水酸化マグネシウムとトリフルオロメタンスルホンイミドとを反応させてビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムを製造することを特徴とする非水電池用電解質の製造方法。

【請求項 4】 ビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムを、有機溶媒及び／または融点が 60℃以下の常温溶融塩に溶解させたことを特徴とする非水電池用電解液。

【請求項 5】 有機溶媒として、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エーテル、鎖状エーテル、環状エステル、及び鎖状エステルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を用いることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電池用電解液。

【請求項 6】 常温溶融塩として、アンモニウム塩を用いることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の非水電池用電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、マグネシウムイオン電池などの非水電池に有用な電解質及びその製造方法並びにそれを用いた電解液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

高いエネルギー密度を有する電池として、リチウムイオン電池が実用化されている。リチウムと同様に高いエネルギー密度を有する活物質として、マグネシウ

ム及びカルシウムが注目されている。

【0003】

しかしながら、有機溶媒に可溶なマグネシウム塩及びカルシウム塩は少なく、マグネシウム塩に関しては、有機ハロアルミネートマグネシウムについて検討されている程度である（非特許文献1）。

【0004】

【非特許文献1】

Nature, 407, 724(2000), D.Aurbach, Z.Lu, A.Schechter, Y.Gofer, H.Gizbar, R.Turgeman, T.Cohen, M.Moshkovich and E.Levl

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、マグネシウムイオン電池などに有用な、有機溶媒に可溶なマグネシウム塩である非水電池用電解質及びその製造方法並びにそれを用いた非水電池用電解液を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の非水電池用電解質は、ビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウム  $[Mg((CF_3SO_2)_2N)_2]$  からなることを特徴としている。

【0007】

本発明は、ビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムが、有機溶剤に溶解し、電池の電解液として十分な  $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$  レベルの導電性を示すことを見出した本発明者の知見に基づくものである。

【0008】

本発明の電解質は、非水電池に用いることができるものであり、マグネシウムイオン一次電池及びマグネシウムイオン二次電池などに用いることができるものである。

【0009】

本発明の非水電池用電解液は、本発明の電解質であるビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムを溶解させた電解液である。具体的には、ビストリ

フルオロメタンスルホンイミドマグネシウムを、有機溶媒及び／または融点が60℃以下の常温溶融塩に溶解させたことを特徴としている。

#### 【0010】

本発明の電解質を溶解させることができる有機溶媒としては、例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エーテル、鎖状エーテル、環状エステル、及び鎖状エステルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

#### 【0011】

環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、トリフルオロプロピレンカーボネート（TFPC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）などが挙げられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）などが挙げられる。環状エーテルとしては、スルホラン（SL）、テトラヒドロフラン（THF）、クラウンエーテル（12-クラウン4、15-クラウン5、18-クラウン6等）などが挙げられる。鎖状エーテルとしては、ジメトキシエタン（DME）、エトキシメトキシエタン（EME）、ジエトキシエタン（DEE）などが挙げられる。環状エステルとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトン（ $\gamma$ -BL）、バレロラクトン（VL）、アンジェリカラクトン（AL）などが挙げられる。鎖状エステルとしては、ギ酸メチル（MF）、酢酸メチル（MA）、メチルプロピオネート（MP）などが挙げられる。

#### 【0012】

本発明の電解質を溶解させることができる融点が60℃以下の常温溶融塩としては、アンモニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、トリアゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウム、ピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミドニウム、及びピラジニウムから選ばれるカチオンと、 $\text{BR}_4^-$ 、 $\text{PR}_6^-$ 、 $\text{RSO}_3^-$ 、 $(\text{RSO}_2)_2\text{N}^-$ 、及び $(\text{RSO}_2)_3\text{C}^-$ （これらの式において、Rは、ハロゲン元素、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5$ またはその他の電子吸引性基を有するアルキル基またはアリール基を示す。）から選ばれるアニオンとを組み合わせる塩が挙げられる。具体的に、



アンモニウム塩としては、トリメチルプロピルアンモニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（TMPA-TFSI）（ $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ）、イミダゾリウム塩としては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-2, 2, 2-トリフルオロ-N-（トリフルオロメチルスルホニル）アセトアミド（ $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2)^+ \cdot (\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ ）、ピラゾリウム塩としては、1, 2-ジメチル-4-フルオロピラゾリウム-テトラフルオロボレート（ $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{F})^+ \cdot \text{BF}_4^-$ ）、ピリジニウム塩としては、1-エチルピリジニウム-2, 2, 2-トリフルオロ-N-（トリフルオロメチルスルホニル）アセトアミド（ $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})^+ \cdot (\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ ）が挙げられる。

#### 【0013】

ビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムを、有機溶媒または常温熔融塩に溶解させる量は、特に限定されるものではなく、必要とされる導電性、例えば  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  となるような量溶解される。

#### 【0014】

本発明の非水電池用電解質の製造方法は、炭酸マグネシウムまたは水酸化マグネシウムとイミド化合物とを反応させて非水電池用電解質を製造することを特徴としている。

#### 【0015】

本発明の非水電池用電解質であるビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムを製造する場合には、炭酸マグネシウムまたは水酸化マグネシウムとトリフルオロメタンスルホンイミドとを反応させて製造することができる。

#### 【0016】

例えば、本発明の非水電池用電解液を電解液として用い、正極材料として  $\text{Mg}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$  を用い、負極材料として  $\text{Mg}$  を用いることにより、マグネシウムイオン二次電池を構成することができる。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的な実施例により説明するが、本発明は以下の実施例に限

定されるものではない。

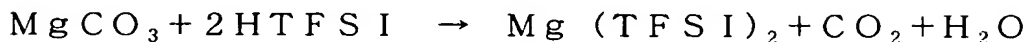
【0018】

(実施例)

トリフルオロメタンスルホンイミド (  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$  : 以下、HTFSI で示す場合がある) を、水 1 リットルに溶解させ、1 モル/リットル (1M) の溶液を調製した。この溶液に、HTFSI :  $\text{MgCO}_3$  のモル比が 2 : 1 の割合となるように、炭酸マグネシウム ( $\text{MgCO}_3$ ) を攪拌しながら添加した。炭酸マグネシウムと HTFSI が以下のように反応し、ビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムと、二酸化炭素及び水が生成する。

【0019】

【化1】

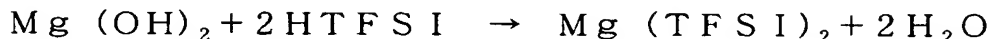


【0020】

炭酸マグネシウムに代えて、水酸化マグネシウムを用いる場合には、水酸化マグネシウムと HTFSI が以下のように反応し、ビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムと水が生成する。

【0021】

【化2】



【0022】

炭酸マグネシウムが全て溶解したのを確認した後、ロータリーエバポレーターを用いて、水及び二酸化炭素を減圧で除去し、白色のビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムを得た。得られたビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムを、220℃で8時間真空乾燥し、無水のビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムを得た。

【0023】

得られたビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムを、プロピレン

カーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) の体積比 1 : 1 の混合溶媒 (EC : DMC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -BL)、及びブチレンカーボネート (BC) の各有機溶媒に添加した。ビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムは、これらの溶媒に溶解することが確認された。また、ビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムが 1 M (1 モル/リットル) 溶解した各溶液の導電率を測定した。測定結果を表 1 に示す。なお、1 M の各溶液中の水分値は、いずれも 100 ppm 以下であった。

#### 【0024】

また、常温溶融塩であるトリメチルプロピルアンモニウムトリフルオロメタンスルホンイミド (TMPA-TFSI) に、ビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムを添加したところ、溶解することが確認された。また、0.5 M (0.5 モル/リットル) の常温溶融塩溶液の導電率を測定し、表 1 に示した。なお、表 1 に示した導電率は 25℃ における測定値である。

#### 【0025】

【表 1】

溶 媒	導電率 ( $\times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ )
PC	3.31
EC : DMC	5.83
$\gamma$ -BL	6.87
BC	1.34
TMPA-TFSI	2.50

#### 【0026】

表 1 に示すように、各溶液の導電率は、 $1.34 \times 10^{-3} \sim 6.87 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  の範囲である。これらの導電率は、リチウムイオン電池の代表的な電解液である、EC と DEC (ジエチルカーボネート) の体積比 1 : 1 の混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を 1 M 溶解させた溶液の導電率 ( $7.90 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) とほぼ同等の値である。従って、これらの溶液は、非水電池用電解液として用いることが可能であると考えられる。

【0027】

## 【発明の効果】

本発明によれば、マグネシウムイオン電池などに有用な非水電池用電解質及び電解液とすることができる。また、本発明の製造方法によれば、簡便な工程で、有機溶媒等に可溶なマグネシウム塩である非水電池用電解質を製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 マグネシウムイオン電池などに有用な非水電池用電解質及びその製造方法並びに非水電池用電解液を得る。

【解決手段】 ビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムからなることを特徴とする非水電池用電解質であり、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エーテル、鎖状エーテルなどの有機溶媒または融点が60℃以下の常温溶融塩にこのビストリフルオロメタンスルホンイミドマグネシウムを溶解させて、非水電池用電解液として用いることを特徴としている。

【選択図】 なし

特願 2002-381184

出願人履歴情報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

1993年10月20日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名

三洋電機株式会社